

## 니켈담지촉매상에서 부탄에 의한 이산화탄소의 환원반응

윤 조 희\* · 김 건 중

경남대학교 화학공학과\*, 인하대학교 화학공학과  
(1997년 4월 2일 접수, 1997년 5월 21일 채택)

### The Catalytic Reduction of Carbon Dioxide by Butane over Nickel loaded Catalysts

Cho-Hee Yoon\* and Geon-Joong Kim

\*Department of Chem. Engineering, Kyung Nam Univ., Masan 631-701, Korea

Department of Chem. Engineering, Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

(Received April 2, 1997, Accepted May 21, 1997)

요 약 : 니켈(Ni)이 담지된 촉매상에서 이산화탄소와 부탄의 직접반응에 의한 합성가스와 탄화수소화합물의 생성을 검토하였다. CO<sub>2</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>의 반응에서 니켈 담지촉매는 백금 담지촉매와 유사한 활성을 나타내었으며, 부탄의 탈수소에 따른 코크의 누적 현저하게 나타났다. 담체로 알루미늄이나 Y형 제올라이트를 사용하면 일산화탄소와 수소가 주생성물이었다. 반면에 니켈을 ZSM-5형 제올라이트에 담지한 경우에는 생성물 중에 다량의 방향족화합물이 얻어졌다. Ni/ZSM-5, Ni/NaY 및 Ni/알루미나 촉매상에서 반응물 중의 이산화탄소/부탄 몰비의 증가와 함께 이산화탄소의 전환율도 증가하다가 2 이상에서 다시 감소하였다. 담체로 ZSM-5를 사용하고 이에 담지되는 니켈의 양을 다르게 하였을 때, 반응물의 전환율은 니켈금속의 담지량이 5 wt% 부근에서 가장 높았다. 코크가 누적된 촉매상에 CO<sub>2</sub> 가스나 수증기를 흘리면 코크의 양은 감소하였다. 촉매상에 누적된 코크는 활성이 높은 상태로 결합되어 있으며, 표면의 활성탄소는 반응의 중요한 중간체로 작용하는 것으로 해석된다.

**Abstract :** The direct reaction of carbon dioxide(CO<sub>2</sub>) with butane(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) to obtain synthesis gas and hydrocarbon compounds have been studied on nickel loaded catalysts. In the reaction of CO<sub>2</sub> with C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, Ni loaded catalysts showed similar activity with Pt catalyst and Coke deposition on the catalyst was severe by dehydrogenation of butane. The main products were carbon monoxide and hydrogen, when alumina and Y type zeolite were used as a support. Instead, a great deal of aromatic hydrocarbons were obtained on the Ni loaded ZSM-5 catalyst. The conversion of CO<sub>2</sub> increased with the increasing molar ratio of CO<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> on Ni/ZSM-5, Ni/NaY and Ni/alumina catalyst, but the conversion decreased again from the ratio of 2. The value of CO<sub>2</sub> conversion was the highest at the 5 wt% of Ni loading on ZSM-5 catalyst. A part of cokes deposited on the catalysts diminished when only CO<sub>2</sub> gas or water steam flowed into the reactor. The coke deposited on the catalysts was very reactive and it may be an important intermediate for the carbon dioxide reforming reaction.

### 1. 서 론

산업발달에 따른 에너지 소비와 함께 다량, 다종의 탄소화합물이 대기중에 배출되고 있으며, 이들 물질의 대부분을 차지하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 지구온난화의 주요 원인물질로 알려져 있다. 이러한 이산화탄소의 문제를 근본적으로 해결하는 방법은 화석연료자원의 소비를

억제하는 것이지만, 개발도상국을 포함해서 전 세계적으로 경제성장이 지속되는 한 에너지소비의 신장은 계속 이어질 전망이다. 따라서 에너지 효율을 높이는 관련기술의 개발이나, 이산화탄소가 배출되지 않는 대체 에너지의 개발은 매우 중요하게 되었다. 이러한 목적에서, 배출된 이산화탄소를 회수해서 고정화하거나 재이용하려는 시도가 대두되었으며, 이산화탄소를 깊은 바

다필이나 폐유전에 저장하는 기술, 미생물이나 식물에 의한 생물학적 고정화, 화학적인 처리방법을 이용한 재자원화 등이 적용가능한 기술들로 알려져 있다.

현재 방향족의 카르복실산 합성이나 암모니아와 이산화탄소의 반응에 의한 요소합성은 실용화되고 있는 공정이며, 이산화탄소를 촉매상에서 접촉수소화시키는 방법을 택하면 메탄을 합성하거나 메탄올을 합성할 수 있다. 이 접촉수소화법은 화학제품이나 연료로 재자원화할 수 있는 좋은 방법이지만, 전자는 값비싼 수소를 사용하여 값싼 메탄을 얻는 비경제적인 공정이다.

일본에서는 국가적 사업으로 후자의 공정에 대하여 집중적으로 연구하고 있다. 공장이나 화력발전소의 배출가스중에서 이산화탄소를 효율적으로 농축분리하는 분리막의 개발과 물로부터 대량의 수소를 발생시키는 고효율의 전기분해 시스템의 개발 및 이산화탄소와 수소의 반응으로부터 메탄올을 합성하는 수소화촉매의 개발이 그것이다. 그러나 현재까지의 연구결과로 촉매상에서 이산화탄소의 전환율은 극히 낮아 10% 이상을 넘지 못하고 있다.

그 밖에 이산화탄소를 재자원화할 수 있는 공정으로는 포화탄화수소를 환원제로 사용하여 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하는 기술이 있으나, 이에 관한 연구는 아직 미흡한 단계이다. 합성가스는 공업적으로 메탄의 수증기개질을 통하여 제조되며 알코올합성반응이나 Fischer-Tropsch 반응 및 oxo-synthesis의 원료로 사용된다[1, 2]. 이산화탄소와 메탄의 반응에서 얻어지는 생성가스중의 수소/일산화탄소 몰비는 1~1.5 정도이기 때문에 과잉의 수소를 제거할 필요없이 보다 다양한 공정에 이용할 수 있는 가능성이 있다. 이산화탄소의 개질반응 생성물은 곧바로 수소/일산화탄소의 몰비가 1이 요구되는 옥소합성공정 원료로 직접 사용할 수도 있으며, 다른 개질반응과 연결하여 합성가스비를 조절한 다음 메탄올 및 암모니아 합성에도 사용할 수 있다. 메탄의 수증기개질반응은 제철산업에서 사용되는 환원가스 제조법의 일환으로 응용되고 있는데[3, 4], 최근에는 개질반응에서 수증기 대신 이산화탄소를 막대한 양으로 사용하고 있다고 알려져 있다[1].  $H_2/CO$  몰비가 비교적 낮은 상태의 합성가스를 얻고자 할 때에는 개질반응용 반응물에  $CO_2$ 를 첨가하기도 한다[5].

본 연구에서는 니켈을 주로 한 촉매상에서 이산화탄소와 부탄을 직접 반응시켜 수소와 일산화탄소(합성가스)를 합성하고자 하였다. 여러 종의 담체에 니켈금속을 도입시켜 촉매를 제조하고 부탄과 이산화탄소의 반응에 적용시키므로써, 반응물들의 활성화 단계와 담체의 특

성이 촉매활성에 미치는 영향 등을 검토하는 기초 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

나트륨함유 Y형 제올라이트( $NaY$ ,  $SiO_2/Al_2O_3 = 6$ )는 문헌에 보고한 방법으로 합성하였다[6, 7]. H형 제올라이트는 암모늄 이온교환 제올라이트를 공기중에서  $550^\circ C$ 로 4시간 처리하여 제조하였다. 제올라이트의 정량은 X-선 회절분석기(Philips PW-1700,  $CuK\alpha$ , Ni filter)를 사용하였다. 니켈담지 촉매는 실리카(JRC SiO-6), 알루미늄(JRC AlO-1A) 및 2종의 제올라이트 담체(Y, ZSM-5)에 적정량의  $Ni(NO_3)_2$  용액을 첨가하고 제조하였다. 제조한 촉매는  $120^\circ C$ 에서 10시간 동안 건조시킨 후에  $450^\circ C$ 에서 1시간 소성하고 수소기류하에서  $550^\circ C$ 로 3시간 환원처리하여 사용하였다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

이산화탄소와 부탄의 반응은 유통식 반응장치를 사용하여 상압에서 수행하였다. 반응기 내부의 온도는 반응기 내부와 외부의 온도를 측정하면서 조절하였다. 반응에 사용한 촉매는 가능한 내부 물질전달효과를 최소화하기 위하여 100~150 mesh 크기를 취하여 사용하였다. 촉매는 사용전에 반응기 내에서  $550^\circ C$ 로 수소환원후 사용하였다. 반응용으로 사용한  $CO_2(99.99\%)$ ,  $C_4H_{10}(99\%)$  및  $He(99.99\%)$  가스는 고순도 제품을 정제처리 없이 사용하였다. 반응기를 통과하여 나오는 가스의 총 유량은  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 가 되게 조절하였다. 반응실험에 사용한 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 반응물과 생성물의 조성은 가스크로마토그래프(GC/MS, Hewlett PKD Co., Unibac C and DB-5 column)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 담체종류에 따른 Ni촉매의 활성화

이산화탄소와 부탄의 반응에서 백금 담지촉매가 니켈 담지촉매 보다 약간 높은 활성을 나타내었지만 이후의 촉매는 니켈촉매에 대하여 주로 검토하였다. 니켈담지 촉매는 이 반응에서 부탄의 탈수소에 따른 코크의 누적이 현저하였다. 담체로 알루미늄이나 Y형 제올라이트를 사용하면 일산화탄소와 수소가 주생성물로 얻어졌으며, 생성물의 분포는 서로 다르지 않았다. 반면에 니켈을

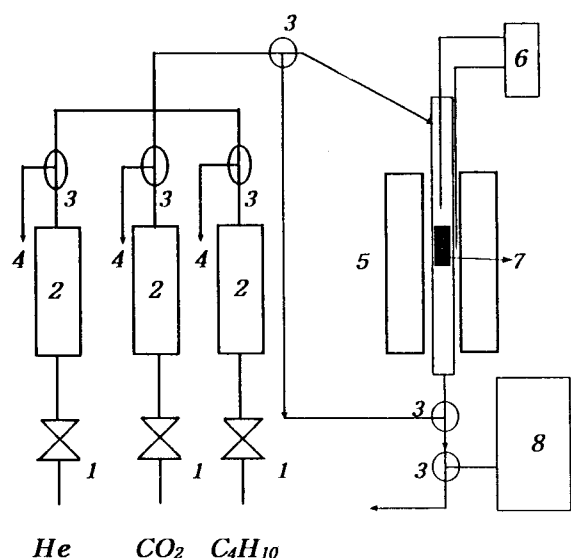


Fig. 1. Schematic diagram of CO<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> reaction apparatus.

- 1. Needle valve
- 2. Rotameter
- 3. Three-way valve
- 4. Soap bubble meter
- 5. Furnace
- 6. Temperature controller
- 7. Catalyst
- 8. G. C.

ZSM-5 형 제올라이트에 담지한 경우에는 생성물 중에 다량의 방향족화합물이 관찰되는 것이 특징이었다. 이 결과는 Table 1에 정리하여 나타내었다. 산성의 ZSM-5 촉매상에서 프로판이나 부탄을 반응시키면 벤젠 (benzene), 톨루엔(toluene) 및 자일렌(xylene) 등의 방향족화합물이 생성물로 얻어지는 것이 잘 알려져 있으며, 이 담체에 Ga이나 Zn 등을 담지시키면 산점의 강도도 적당히 변형되어 방향족화합물의 생성율이 크게 향상된다. 또한 부탄만을 원료로 사용하여 니켈이 없는 ZSM-5 촉매상에서 반응처리하면 방향족화합물 뿐만 아니라 수소도 생성되는데, 이는 방향족화반응 도중 탈수소과정이 동반되기 때문이다[8]. 본 실험의 결과를 살펴보면, 담체로 알루미나와 Y형 제올라이트를 사용한 경우에는 방향족화합물이 전혀 생성되지 않았지만, 5 wt% Ni/ZSM-5의 촉매를 사용하였을 때에는 생성물중 방향족 화합물이 24% 얻어진 것으로도 알 수 있듯이, ZSM-5에 니켈을 담지하고 이를 촉매로 사용하여 부탄과 이산화탄소를 반응을 수행할 때 니켈 금속상에서는 부탄이 탈수소되어 다량의 수소가 생성되고, 니켈금속에 흡착되는 이산화탄소가 수소에 의하여 쉽게 일산화탄소로 환원되는 것으로 생각된다. 또한 고체산인 ZSM-5 담체상에서는 부탄의 방향족화가 진행되면서

Table 1. Catalytic Activities of Supported Metal Catalysts for CO<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> Reaction

Catalyst	Conversion(%)		Composition (%)				
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Aromatics
10%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.7	43.0	18.7	49.2	4.6	6.8	0
10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.3	42.1	18.0	53.9	3.2	2.9	0
5%Ni/NaY	47.8	36.4	10.3	42.4	4.1	3.5	0
5%Ni/HZSM-5	62.3	49.7	19.7	18.9	6.6	7.6	24.3
HZSM-5	47.7	-	6.1	0	57.6	24.6	7.5

reaction temp. : 600 °C, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CO<sub>2</sub> mole ratio : 2

W/F = 10.1 (g-zeolite. h/mole)

metal catalyst was reduced in hydrogen stream at 550 °C for 3 h.

수소가 생성되므로 생성된 수소는 니켈의 촉매작용에 의하여 이산화탄소를 환원시키게 될 것이다. 또한 이 촉매상에서 방향족화합물의 생성율이 증가한 것은, 부탄과 같은 포화탄화수소는 초기에 산점에 의해 활성화되며[8], HZSM-5 상에 존재하는 니켈이 중간체인 올레핀의 탈수소를 촉진하여 방향족 화합물의 생성을 크게 향상시킨 것으로 해석된다.

### 3.2. 시간변화에 따른 촉매활성

10 wt% Ni/알루미나 상에서 시간에 따른 이산화탄소와 부탄의 전환율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 부탄의 전환율은 반응초기에 80% 이상으로 높았으나 연속적인 촉매사용시간의 증가와 더불어 부탄전환율이 감소하여 2시간 이후에는 60% 정도로 일정한 값을 유지하였다. 이산화탄소의 전환율은 반응초기부터 감소율이 크게 바뀌지 않고 거의 일정한 50%~45% 값을 나타내었다. 이 반응에서는 메탄과 이산화탄소의 반응보다 더욱 많은 탄소성분이 촉매상에 침착되었으며, 이와 같은 현상은 Y형 제올라이트를 담체로 사용한 경우에 현저하였다. 5 wt% 니켈 담지 Y-제올라이트 촉매는 반응시간이 3시간 이후에 4시간의 사용 후에 40 wt%의 탄소가 침착되었는데도 이산화탄소의 전환율이 36%로 일정하였는데, 탄소의 침착이 많음에도 불구하고 반응물의 전환율이 이와 같은 값을 나타낸 것은 침착탄소가 이산화탄소의 전환에도 관여하는 것으로 추측된다.

### 3.3. 이산화탄소/부탄 몰비의 영향

Fig. 3은 반응물 중의 이산화탄소/부탄의 몰비를 변

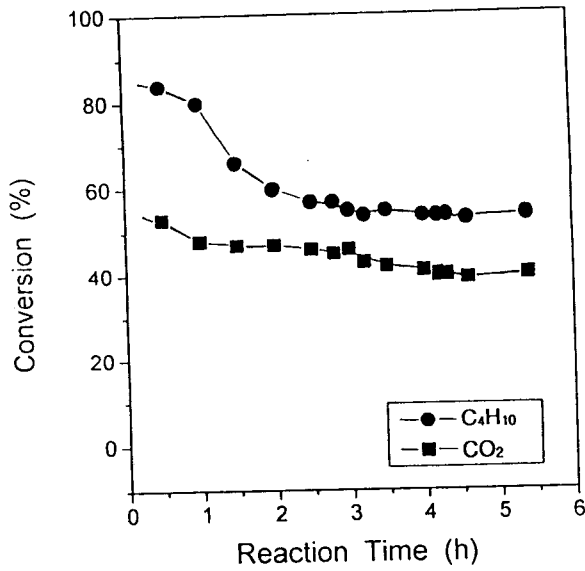


Fig. 2. The effect of reaction time on conversions in the reaction of CO<sub>2</sub> with C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. catalyst ; 10 wt% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaction temp. ; 873 K, mole ratio ; CO<sub>2</sub> / C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1 Catalyst was reduced in a hydrogen stream at 823 K for 3 h.

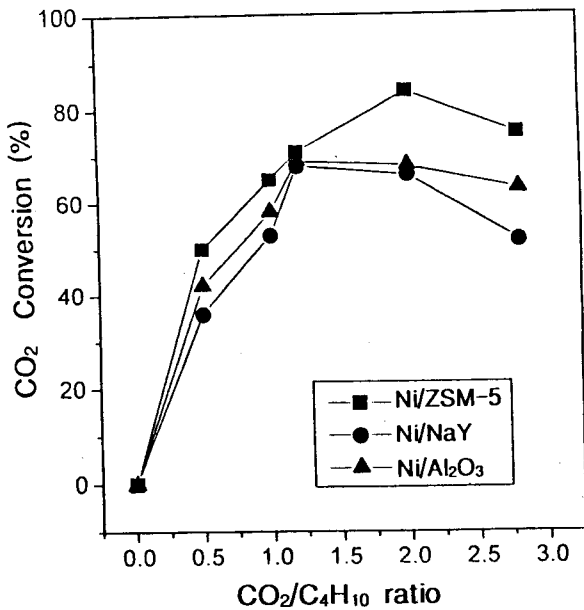


Fig. 3. The effect of CO<sub>2</sub> / C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ratio on the conversion of CO<sub>2</sub> in the reaction of CO<sub>2</sub> with C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. reaction temp. ; 873 K, Ni loading ; 5 wt%(■●), 10 wt%(▲) Catalyst was reduced in a hydrogen stream at 823 K for 3 h.

화시켜, Ni/ZSM-5, Ni/NaY 및 Ni/알루미나 촉매상에서 각각 반응을 수행하고 얻은 결과를 나타낸 것이다. 담체중에서 ZSM-5의 경우가 가장 높은 이산화탄소의 전환율을 나타내어 CO<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>의 몰비 2일 때에 85% 정도의 전환율을 나타내었다. 반응물 중의 이산화탄소/부탄의 몰비가 낮으면 이산화탄소의 전환율이 낮았으며 반응물 몰비의 증가와 함께 이산화탄소의 전환율도 증가하다가 모든 담체에서 몰비가 2 이상에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 이산화탄소가 과량인 조건에서는 부탄의 탈수소반응이 억제되어 수소의 생성이 적어지므로 이산화탄소가 일산화탄소로 환원되기 어렵기 때문으로 생각된다. 또한 반응물 중에 부탄이 과량인 조건에서는 니켈금속상으로의 이산화탄소 흡착이 방해받아 이산화탄소의 전환율이 감소한 것으로 추측된다.

### 3.4. 니켈 담지량의 영향

Fig. 4는 담체로 ZSM-5를 사용하고 이에 담지되는 니켈의 양을 다르게 하였을 때 얻어진 부탄과 이산화탄소의 전환율 및 방향족화합물의 생성율을 나타낸 것이다. 반응물의 전환율은 니켈금속의 담지량이 5% 부근에서 가장 높았으며 그 이상의 담지량에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 세공크기가 약 5.5 Å인 세공만이 발달된 ZSM-5의 경우에는 다량의 금속을 도입하면 오히려 세공입구를 막아 반응물들의 세공내 확산을 방해하여 촉매의 활성이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 니켈의 담지량을 달리한 촉매들을 사용하여 다른 반응온도에서 이산화탄소와 부탄을 반응시켰을 때 얻어진 이산화탄소의 전환율값을 나타내었다. 니켈 담지량에 따른 영향은 위에서 언급한 바와 같이 5 wt%의 Ni를 담지하였을 때 가장 높은 활성을 나타내었으며, 반응온도의 영향을 살펴보면 온도가 500 °C일 때 이산화탄소의 전환율이 약 10% 정도로 매우 낮았으나 550 °C에서는 약 25%, 600 °C에서는 50%로 점차 증가하는 경향을 보였다. 반응온도가 증가하면서 이산화탄소의 전환율이 증가한 것은 ZSM-5의 산점에 의해서 부탄이 탈수소와 방향족화되면서 수소가 발생되고, 또 니켈에 의해 탈수소되는 촉매활성이 온도의 증가와 함께 커지기 때문으로 생각된다.

반응온도 600 °C에서 Ni/알루미나 촉매상에서 이산화탄소와 부탄을 반응시킨 경우에, 부탄전환율 값의 변화에 따른 생성물의 조성분포를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 각 생성물의 조성이 부탄 전환율에 의하여 영향을 받는 것을 알 수 있는데, 이는 부탄이 니켈금속 표면에 흡착되어 탈수소되는 과정이 이 반응의 속도지배

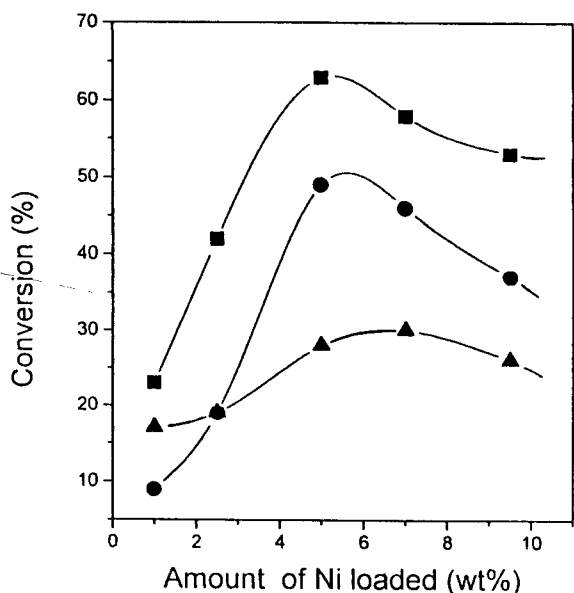


Fig. 4. The effect of Ni amount on the catalytic activity in the reaction of CO<sub>2</sub> with C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. reaction temp.; 873 K, mole ratio of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CO<sub>2</sub>; 2; W/F = 10 g-zeolite. h/mole, ●(CO<sub>2</sub> conversion), ■(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> conversion), ▲(aromatic compound yield).

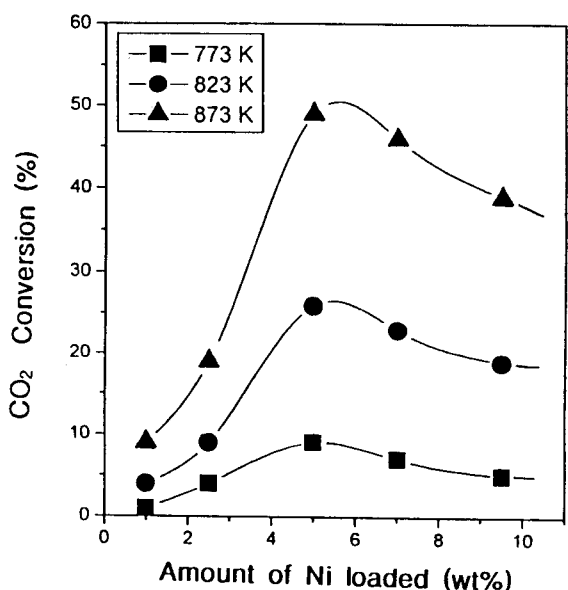


Fig. 5. The effect of Ni amount over ZSM-5 and reaction temperature on the conversion of CO<sub>2</sub>. mole ratio of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CO<sub>2</sub>; 2, W/F = 10 g-zeolite. h/mole.

과정이기 때문으로 해석할 수 있다. 일산화탄소와 이산

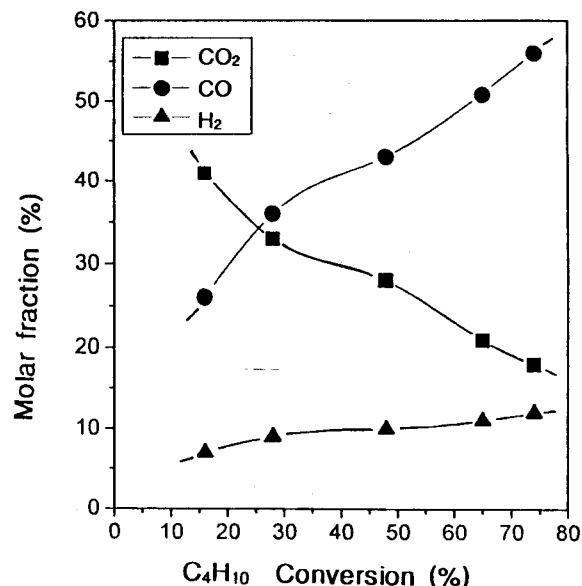


Fig. 6. The molar fraction of products against conversion of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. mole ratio of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CO<sub>2</sub>; 2, W/F = 10 g-zeolite. h/mole, reaction temp.; 873 K, catalyst; 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

화탄소의 조성이 상대적으로 반비례의 관계를 나타내고 있는 것으로 보아 일산화탄소는 이산화탄소의 직접 환원에 의해 생성되는 것으로 생각된다[9].

### 3.5. 촉매상에 누적된 코크의 특성

Fig. 7은 새로운 촉매와 코크(coke)가 누적된 촉매를 각각 이산화탄소와 부탄의 반응에 사용하고, 초기에는 이산화탄소와 부탄을 1:1의 비로 흘리다가 일정시간후에 갑자기 부탄의 공급을 중단하였을 때, 이산화탄소와 표면탄소간의 반응성을 살펴보고 나타낸 결과이다. 코크가 전혀 누적되지 않은 촉매를 사용하여 반응시키면 수소의 생성은 반응시간의 경과와 함께 약간 감소하지만 곧 일정하게 되었으며, 이때 이산화탄소만을 흘리고 부탄의 공급을 중단하면 일산화탄소의 생성이 전혀 관찰되지 않았다. 그런데 이미 이산화탄소와 부탄의 반응에 사용하여 촉매표면에 40 wt%의 코크가 누적되어 있는 촉매를 사용하여 같은 방법으로, 처음에는 이산화탄소와 부탄을 함께 흘리다가 곧 부탄의 공급을 중단하고 이산화탄소만을 흘리면 약간의 일산화탄소의 생성이 관찰된다. 따라서 촉매상에 누적된 코크는 활성이 높은 상태로 결합되어 있으며, 다음과 같은 반응에 의해 일산화탄소가 생성된 것으로 해석된다.

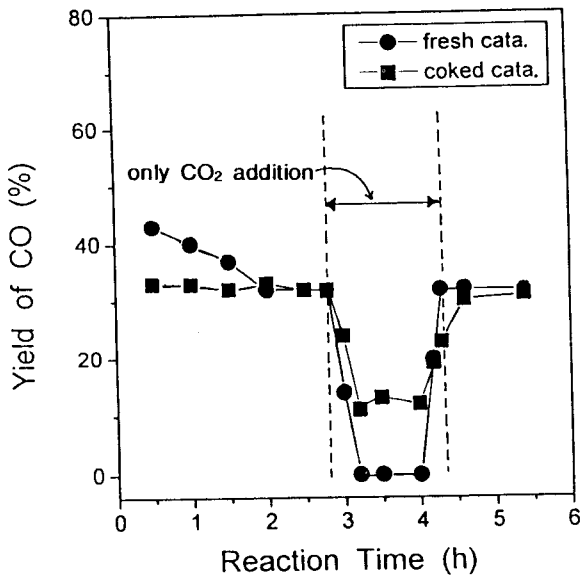


Fig. 7. The effect of coke deposited over catalyst on the formation of CO when CO<sub>2</sub> was introduced into the reactor.  
mole ratio of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CO<sub>2</sub>; 1, reaction temp.; 873 K, catalyst; 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

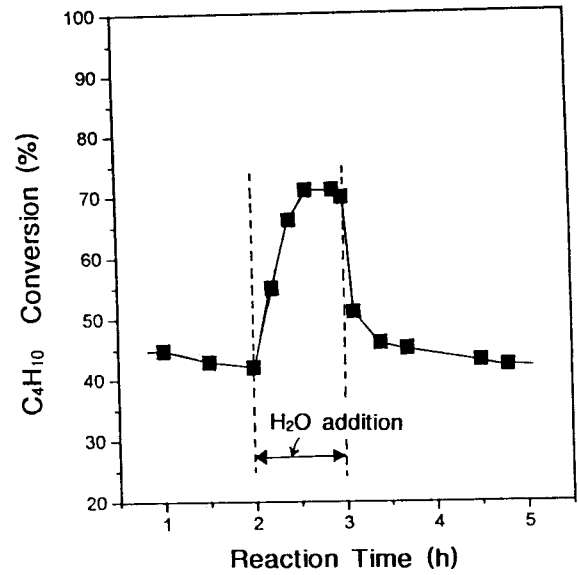
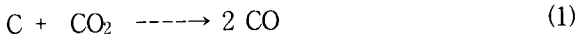


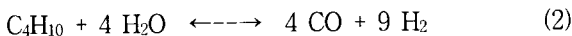
Fig. 8. The effect of steam addition as a reactant on the conversion of CO<sub>2</sub> in the reaction of CO<sub>2</sub> with C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.  
mole ratio of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CO<sub>2</sub>; 1, reaction temp.; 873 K, catalyst; 10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



코크의 누적에도 불구하고 이산화탄소만 흘렸을 때 일산화탄소가 생성되었으므로 표면의 활성탄소는 반응의 중요한 중간체로 작용한다고 할 수 있다. CO<sub>2</sub>는 니켈촉매 상에서 탄소와 두 개의 표면 산소원자로 쉽게 쪼개지며, 탄소는 다시 금속표면에 흡착된 산소와 반응하여 CO로 재결합될 수 있는 것으로 알려져 있다[10]. Figueiredo와 Trimm [11]은 표면탄소의 가스화반응이 니켈상에서 수소, 수증기 및 CO<sub>2</sub>에 의하여 진행된다고 한 바 있다.

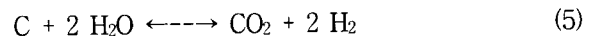
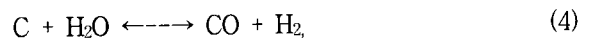
### 3.6. 이산화탄소와 부탄반응에서 물분자의 영향

Fig. 8은 처음에 이산화탄소와 부탄을 함께 흘리면서 반응시키다가 2시간의 반응시간 이후에 수증기를 첨가하였을 때, 부탄 전환율의 변화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 물이 첨가되면 부탄은 아래와 같은 수증기 재질반응을 일으키며, 이 수증기재질반응에 의하여 부탄의 전환율이 크게 증가한 것으로 볼 수 있다.



따라서 이산화탄소와 부탄의 반응으로부터 생성되는

수소는 이산화탄소와 일산화탄소등과 반응하여 물을 만들고, 다시 이 물분자는 부탄의 수증기재질반응에 참여할 수 있는 가능성을 나타내고 있다. 결과적으로 수증기는 매우 효과적인 가스화제이며[12], 이 반응에서 생성되는 물분자는 표면탄소와 반응하여 H<sub>2</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>를 생성시킬 것으로 생각된다.



## 4. 결 론

CO<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 반응을 금속이 담지된 촉매상에서 수행하고 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 담체로 알루미늄이나 Y형 제올라이트를 사용하면 생성물의 분포는 크게 다르지 않으며, 일산화탄소와 수소가 주생성물이었다. 반면에 니켈을 ZSM-5형 제올라이트에 담지한 경우에는 생성물 중에 다량의 방향족화합물이 얻어졌다.

2) 반응물 중의 이산화탄소/부탄의 몰비를 변화시키고 Ni/ZSM-5, Ni/NaY 및 Ni/알루미늄 촉매상에서 각각 반응을 수행한 결과, 반응물 중의 이산화탄소/부탄의 몰비가 낮으면 이산화탄소의 전환율이 낮았으며

반응물 몰비의 증가와 함께 이산화탄소의 전환율도 증가하다가 2 이상에서 다시 감소하는 경향을 보였다.

3) CO<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 반응에서 담체로 ZSM-5를 사용하고 이에 담지되는 니켈의 양을 다르게 하였을 때, 반응물의 전환율은 니켈금속의 담지량이 5% 부근에서 가장 높았으며 그 이상의 담지량에서는 감소하는 경향을 보였다.

4) 촉매상에 누적된 표면활성탄소는 반응의 중요한 중간체로 작용하는 것으로 생각된다.

5) 이산화탄소와 부탄의 반응에서 수증기를 첨가하면 부탄은 수증기개질반응을 일으키며, 이 수증기개질반응에 의하여 부탄의 전환율이 크게 증가하였다.

### 사 사

본 연구(관리번호; 95-5)는 한국전력공사의 지원하에 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. R. Rostrup-Nielsen, "CATALYSIS", ed. J. R. Anderson and M. Boudart, 5, 1, Springer-Verlag,

Berlin (1984).

2. D. L. Trimm, "Methane Conversion", ed. D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe and S. Yurchak, 39, Elsevier Science, Amsterdam (1988).
3. F. Rose, *Stahl Eisen*, **95**, 1012 (1975).
4. J. Manley, *Metals Bull.*, Dec. 49 (1981).
5. J. R. Rostrup-Nielsen, "Methane Conversion", ed. D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe and S. Yurchak, 73, Elsevier Science, Amsterdam (1988).
6. Kim, G. J., B. R. Cho, *J of Ind. Chem.* (Korean), **4**, 432 (1993).
7. Kim, G. J., S. J. Jung, T. J. Kim, and I. M. Kwon, *Hwahak Konghak*, **25**, 477 (1987).
8. Y. Ono, H. Kitagawa, and Y. Sendoda, *J. of Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 2913 (1987).
9. T. Sodesawa, T. Takahashi, S. Takagi S. Sato, and F. Nozaki, *觸媒*, **35**, 80 (1993).
10. J. L. Falconer and A. E. Zagli, *J. Catal.* **62**, 280 (1980).
11. J. L. Figueiredo and D. L. Trimm, *J. Catal.* **40**, 154 (1975).
12. C. A. Bernardo and D. L. Trimm, *Carbon*, **17**, 115 (1979).